

REC'D 2 9 OCT 2004

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

> 2 2 1011 2004 Fait à Paris, le

> > Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

> > > Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1. a) OU b)

SIEGE



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



	Réservé à l'INPI		Cet imprimé est	t à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 e W	/ 210
REMISE DES PIÈCES DATE	<u> </u>		1 NOM ET A	ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	
UEU 23 JL	JIL 2003		A QUI L	LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	_
75 INPI	PARIS		LEBAS Je	ean-Pierre et/ou MULLER René	1
Nº D'ENREGISTREMENT	0308975				
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR	LINPI			OBAIN RECHERCHE	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉ PAR L'INPI	* 2 3 JUIL. 2003	3		.ucien Lefranc AUBERVILLIERS	
Vos références p		,	FRANCE	(ODE: WILLIEI)	
(facultatif)	PL2 2003063 FR		•	•	1
	n dépôt par télécopie	NO and a			
	- Committee of the Comm	*** ** *** ********	r l'INPI à la téléc	- NO. D. STANDARD AND ADDRESS OF THE PROPERTY	aisi
2 NATURE DE	and the species and was been been been and a men's referrence	Cochez l'une des	4 cases suivar	ntes	
Demande de l		X	**************************************		
Demande de d	certificat d'utilité				
Demande divi	sionnaire				
	Demande de brevet initiale	.No		Date [
ou dom a	ande de certificat d'utilité initiale	No		Date	
f	n d'une demande de	<u> </u>		Date LITTLE	
	en Demande de brevet initiale	N°		Date lilitit	
DÉCLARATIO OU REQUÊTI LA DATE DE	NT THERMIQUE D'UN VI DN DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date	on on	И ₀ И ₀ И ₀	
	A Company of the Comp	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	utres priorités,	, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
	R (Cochez l'une des 2 cases)	X Personne	morale	Personne physique	
Nom ou dénomina	tion sociale	SAINT-GOBAIN	GLASS FRAI	NCE	
Prénoms					
Forme juridiq	ue				
N° SIREN					
Code APE-NA	F	1.11	•		
Domicile ou	Rue	"Les Miroirs" 18	Avenue d'Alsa	ace	
siège	Code postal et ville	[9,2,4,0,0] C	OURBEVOIE		
	Pays	FRANCE			
Nationalité		FRANCAISE			
	one (facultatif)		Nº de	e télécopie (facultatif)	
Adresse élect	ronique (facultatif)				
L		S'il y a plus d	l'un demandeu	r, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE UEU 23 JLJ 75 INPI N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L	กรกอดุรล			D9 540 W / 210502
6 MANDATAIRE			· Proposition and the contract of the contract	Sylvatic control of the control of t
Nom	. (0 10 / 11 31010)	LEBAS		
Prénom		Jean-Pierre		
Cabinet ou So	ciété	SAINT-GOBAIN	RECHERCHE	
N ^o de pouvoir de lien contra	permanent et/ou ctuel	422-5/S.006		
Adresse	Rue	39, quai Lucien I	Lefranc .	
Auresse	Code postal et ville	19 3 3 10 10 AU	BERVILLIERS	
	Pays	FRANCE		
Nº de télépho		33 1 48 39 59 53	3	
Nº de télécop		33 1 48 34 66 96	3	
	onique (facultatif)			
7 INVENTEUR	(S)	Les inventeurs s	ont nécessairement des	personnes physiques
Les demander sont les mêm	urs et les inventeurs es personnes	Oui Non: Dans	ce cas remplir le formul	aire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DI	RECHERCHE	Uniquement pou	r une demande de breve	t (y compris division et transformation)
	Établissement immédiat ou établissement différé	X		
	elonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour Oui Non	les personnes physiques (effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
9 RÉDUCTION DES REDEVA		Requise pour Obtenue antér		invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> cette invention <i>(joindre une copie de la</i>
	DE NUCLEOTIDES IDES AMINÉS	Cochez la case	e si la description contient ı	une liste de séquences
La déclaration séquences s	ectronique de données est joint n de conformité de la liste de ur support papier avec le ronique de données est jointe			
	utilisé l'imprimé «Suite», nombre de pages jointes			
OU DU MAN (Nom et qua	DU DEMANDEUR IDATAIRE alité du signataire) ierre LEBAS r N°422-5/S.006	>		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET

La loi nº78-17 du 6 Janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE INTEGRE DANS LE TRAITEMENT THERMIQUE D'UN VITRAGE

5

10

15

20

25

30

La présente invention a trait aux vitrages munis d'un revêtement à propriétés photocatalytiques, du type comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase.

Plusieurs techniques sont connues pour la préparation d'un tel revêtement, notamment sur une feuille de verre, en vue d'obtenir un produit à qualité optique élevée. Sont disponibles par exemple un procédé sol-gel consistant en un dépôt de précurseur de dioxyde de titane en solution, puis chauffage de manière à former le dioxyde cristallisé sous forme anatase, un procédé de pyrolyse notamment en phase gazeuse (Chemical Vapour Deposition – CVD -), dans laquelle des précurseurs du dioxyde de titane en phase gazeuse sont mis en contact avec le substrat chaud, éventuellement en cours de refroidissement, en particulier la face atmosphère d'un verre en sortie de float.

intéressante de S'avère également particulièrement au plan l'industrialisation la pulvérisation cathodique, connue du brevet WO 97/10186. C'est une technique sous vide qui permet, notamment, d'ajuster très finement les épaisseurs et la stoechiométrie des couches déposées. Elle est généralement assistée par champ magnétique pour plus d'efficacité. Elle peut être réactive : on part alors d'une cible essentiellement métallique, ici à base de titane (éventuellement allié à un autre métal ou à du silicium), et la pulvérisation se fait en atmosphère oxydante, généralement un mélange Ar/O₂. Elle peut aussi être non réactive, on part alors d'une cible dite céramique qui est déjà sous la forme oxydée du titane (éventuellement alliée). Le dioxyde de titane produit par pulyérisation cathodique est généralement amorphe ou mal cristallisé et il est nécessaire de le chauffer ultérieurement pour qu'il cristallise sous la forme photocatalytiquement active.

La demande WO 02/24971 décrit le dépôt sur verre de revêtements de dioxyde de titane partiellement cristallisé anatase, par pulvérisation cathodique à pression de travail relativement élevée d'au moins 2 Pa; dans une première variante, le substrat est à 220-250°C par exemple pendant le dépôt, un recuit

10

15

20

25

30

conventionnel à 400°C environ étant ensuite effectué le cas échéant ; dans une deuxième variante, le dépôt est effectué sur substrat à température ambiante, puis l'ensemble est chauffé à 550°C au plus, pendant quelques heures.

Ainsi au vu de WO 02/24971, si des propriétés particulières nécessitant un traitement thermique de recuit, bombage, trempe ou autre à plus de 600°C, voire jusqu'à 700 °C dans certains cas, étaient recherchées pour un vitrage à TiO₂ photocatalytique préparé par pulvérisation magnétron, le spécialiste déposerait le TiO₂ après ce traitement thermique, puis l'activerait en appliquant une température plus modérée. D'autre part on attend que l'exposition de TiO₂ préparé par un procédé de CVD à des températures supérieures à 600 °C en favorise la rutilisation, la forme cristallisée rutile étant beaucoup moins active photocatalytiquement que la forme anatase.

Or les inventeurs ont réussi à obtenir une activité photocatalytique et une qualité optique élevées en cristallisant le dioxyde de titane aux températures des traitements thermiques classiques du verre, ce qui permet d'obtenir cette cristallisation par la seule trempe, ou autre, et d'éviter une opération ultérieure supplémentaire de chauffage à température plus modérée.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600°C. Il en résulte donc une meilleure intégration de cette préparation dans différents procédés industriels, qui s'en trouvent simplifiés par la suppression d'une opération spécifique de cristallisation à relativement basse température. La durée de ces procédés en est raccourcie d'autant. Les dispositifs sont réduits car des moyens de chauffage accomplissent simultanément deux fonctions. Finalement, le coût de ces procédés est diminué.

Selon des réalisations préférées et/ou ayant particulièrement motivé l'invention :

- le procédé met en œuvre des températures excédant 630 °C;
- il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage (c'est-à-dire notamment des températures pouvant atteindre 700 °C).

De manière procurant d'excellents résultats dans les exemples de réalisation ci-dessous, le procédé de l'invention comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature sera décrite en détails dans la suite.

Selon d'autres caractéristiques intéressantes du procédé de l'invention :

5

10

15

20

25

30

- il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature est également détaillée ci-dessous (ainsi le procédé de l'invention permet-il d'obtenir des produits transparents ou semi-transparents à propriétés mécaniques obtenues par traitement thermique à relativement haute température, et susceptibles de présenter le plus large éventail de fonctionnalités combinées);
- ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces (cependant toute autre variante dans laquelle ces températures ne sont pas appliquées après le dépôt sur la seconde face n'est pas exclue de l'invention, pour autant qu'elles le soient après le dépôt sur la première face ; en d'autres termes, le produit de dépôt sur la seconde face peut n'être pas soumis aux températures excédant 600 °C, par exemple en effectuant le dépôt sur la seconde face après mise en œuvre de ces températures ou, dans le cas où la seconde face appartient à un second substrat, celui-ci peut n'être associé au premier —dans un double vitrage, un vitrage feuilleté...— qu'après que celui-ci a été soumis à ces températures —association d'un premier substrat en verre trempé et d'un second en verre non trempé-. Dans le cas contraire, également conforme à l'invention, les produits déposés sur les première et seconde faces sont chauffés simultanément à plus de 600 °C, ce qui peut être avantageux et économique, le second substrat s'il existe étant alors de surcroît lui aussi traité thermiquement);
- les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique et avantageusement, dans ce cas, en ligne et simultanément ou quasi-simultanément, selon une direction sensiblement identique et un sens opposé (est notamment visé l'emploi d'une installation de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique par le dessus et le dessous, désignée communément « sputter up and down », dans laquelle les

première et seconde faces sont horizontales et orientées respectivement vers le haut et le bas, de sorte qu'elles soient mises en contact par des cônes de pulvérisation de direction moyenne verticale descendant - down - pour l'empilement de contrôle thermique, respectivement ascendant - up - pour TiO₂ mieux apte à résister à l'abrasion des rouleaux). Cependant toute autre orientation des première et seconde faces n'est pas exclue de l'invention : verticale, plus ou moins inclinée.

L'invention a également pour objet une feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage antisalissure.

En premier lieu le traitement thermique à plus de 600 °C n'affecte pas le produit dans une mesure telle qu'il le rende impropre à une utilisation comme vitrage anti-salissures; il a même été constaté non sans surprise que l'activité photocatalytique est comparable, voire meilleure dans certains cas, à celle obtenue à l'issue de traitements thermiques selon l'enseignement de la demande WO 02/24971 sus-mentionnée (par exemple recuit à 500 °C pendant 1 heure).

La mise en œuvre de températures de plus de 600 °C n'est pas non plus incompatible avec une qualité optique élevée, par laquelle on fait essentiellement référence à l'absence de défauts visibles à l'œil : flou, points ou piqûres, fissures. Avantageusement d'un point de vue industriel, la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement photocatalytique induite par ce traitement thermique, ΔΕ, est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3 ; cela exprime le fait que la colorimétrie en réflexion du produit final est proche de celle du produit de dépôt avant traitement thermique. ΔΕ est calculé par l'équation

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

5

10

15

20

25

30

dans laquelle Δ exprime la variation d'un paramètre induite par le chauffage, L la clarté, a et b les coordonnées de chromaticité (système de colorimétrie L, a, b: les valeurs positives de a vont vers le rouge, les valeurs négatives vers le vert, les valeurs positives de b vont vers le jaune et négatives vers le bleu; la zone des valeurs de a et b proches de 0 est achromatique).

D'autres objets de l'invention consistent en

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une feuille de verre telle que décrite précédemment ;
- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de l'invention.

Selon d'autres caractéristiques préférées de ce vitrage :

5

10

15

20

25

30

- sous ledit revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C (pour cette dernière on connaît SiO₂, Si₃N₄, AlN par pulvérisation magnétron, SiOC par CVD..., pour d'autres fonctionnalités peuvent être utilisés les empilements et couches prévus ci-dessous pour ladite seconde face, à l'exclusion des couches hydrophiles et hydrophobes, destinées à être en contact avec l'atmosphère) ;
- appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmium empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'anti-reflet, de filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.

Un autre objet de l'invention est l'application de ce vitrage comme vitrage « auto-nettoyant », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine, serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à cristaux liquides,

électroluminescent, vitrage photovoltaïque.

L'invention est illustrée ci-dessous au moyen d'exemples.

EXEMPLE 1

5

10

15

20

Dans cet exemple on compare la transformation de ${\rm TiO_2}$ amorphe obtenu par pulvérisation magnétron en sa forme active par trempe industrielle d'une part, recuit de 500 °C pendant 1 heure d'autre part.

Est évaluée l'activité photocatalytique à l'issue des deux traitements au moyen du test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission infra-rouge, décrit dans la demande WO 00/75087.

On dépose sur trois échantillons de verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur une couche de 60 nm d'épaisseur de SiOC par pyrolyse en phase gazeuse (CVD) comme décrit dans la demande WO 01/32578, et sur trois autres une couche de SiO₂ de 100 nm d'épaisseur par pulvérisation magnétron.

Sur les six échantillons on forme des revêtements de TiO₂ d'épaisseurs variables par pulvérisation magnétron à une pression de travail de 26.10⁻³ mbar, puis on en évalue l'activité photocatalytique comme indiqué ci-dessus après les deux traitements thermiques précités.

Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Essai n°	Epaisseur de	Sous-couche	TAS après	TAS après 1h
	TiO ₂ (nm)		trempe	à 500 °C
			(10 ⁻³ cm ⁻¹ min ⁻¹)	(10 ⁻³ cm ⁻¹ min ⁻¹)
1	25	SiO ₂	7,9	4,7
2	25	SiOC	10,2	2,3
3	39	SiO ₂	11,9	6,2
4	39	SiOC	3,4	7,3
5	146	SiO ₂	10,5	1,2
6	19	SiOC	6	3,7

Contrairement à ce qui était attendu, non seulement la trempe industrielle ne diminue pas de manière rédhibitoire l'activité photocatalytique, mais celle-ci est au moins comparable à celle résultant des traitements d'activation de TiO₂ connus de l'état de la technique tel que représenté notamment par WO 02/24971 déjà cité. En effet l'activité n'est plus faible après trempe que dans l'essai n° 4.

Par conséquent, le TiO₂ préparé ici est trempable du point de vue de l'activité photocatalytique, même en mettant en œuvre des sous-couches barrières à la diffusion des alcalins du verre d'épaisseurs habituelles.

10 EXEMPLE 2

5

15

20

25

Les essais 1, 3 et 5 ci-dessus , ainsi que les essais n° 7 et 8 caractérisés par des épaisseurs respectives de revêtement photocatalytique obtenu de 27 et 19 nm (même sous-couche barrière de SiO₂, mêmes conditions de préparation du TiO_2 qu'aux essais 1, 3 et 5), font l'objet d'une mesure de variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par la trempe industrielle, ΔE . La signification des différents paramètres dans le système de colorimétrie L, a', b' et l'équation permettant de calculer ΔE à partir de ΔL , Δa , Δb sont telles que décrites ci-dessus.

Les résultats sont consignés dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

 $\{e_i^{(i)}\}$

Essai n°	ΔL	Δа	Δb	ΔΕ
1	1,02	0,23	-0,46	1,14
3	-0,08	0,77	-2,10	2,24
5	1,40	-0,47	0,91	1,73
7	1,70	-0,57	0,04	1,79
8	1,39	-1,15	-2,09	2,76

Les valeurs de variation moyenne colorimétrique relativement basses, voire dans certains cas idéalement inférieures à 2, expriment une variation de couleur en réflexion côté revêtement photocatalytique faible après trempe industrielle de tous les revêtements, ce qui exclut l'obtention non désirée de produits trempés de colorimétrie en réflexion trop modifiée au cours de la trempe. Il devient plus aisé

de prévoir la couleur finale dès avant la trempe.

5

10

15

20

25

30

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne un double vitrage constitué de deux feuilles de verre de 4 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 15 mm d'épaisseur. Dans cet exemple et les suivants, la face 2 du double vitrage, c'est-à-dire la face en contact avec la lame d'air de la feuille de verre destinée à être installée la plus proche de l'atmosphère extérieure (et non de celle destinée à l'être côté intérieur d'un bâtiment), est revêtue d'un empilement de couches de contrôle thermique, fabriqué par pulvérisation magnétron. Ce procédé est particulièrement pratique pour déposer le plus large éventail de natures de couches, en en faisant varier et contrôlant précisément les épaisseurs, à l'échelle industrielle.

lci cet empilement est bas-émissif c'est-à-dire réfléchissant le rayonnement infra-rouge thermique (longueurs d'onde de l'ordre de 10 μ m) et apte à garder la chaleur à l'intérieur d'un bâtiment par exemple.

On étudie d'un point de vue optique l'association de l'empilement de contrôle thermique en face 2 et d'un empilement obtenu par pulvérisation magnétron et comportant TiO₂ photocatalytique et sous-couche SiO₂ barrière à la diffusion des alcalins en face 1, destinée à être en contact avec l'atmosphère extérieure.

Dans la suite on désigne par X, respectivement Y, les empilements basémissifs ne différant de celui de l'exemple 2 de la demande EP 0 718 250 A2 qu'en modifiant l'épaisseur de la couche (2) en 25 nm, respectivement des couches (2) en 19 nm et (3) en 29 nm.

Sont testées les quatre compositions de vitrages suivantes, définies cidessous uniquement par la feuille de verre côté extérieur :

3a: 4 mm verre/ 36 nm Si₃N₄/ X

3b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 4 mm verre/ X

3c : 18 nm TiO₂/ 75 nm SiO₂/ 9 nm Si₃N₄/ 63 nm SiO₂/ 4 mm verre/ X

3d: (même empilement photocatalytique que 3b).../ 4 mm verre/ Y

Dans cet exemple ainsi que dans les exemples 4-7 ci-dessous, tous les empilements ont été soumis à une trempe industrielle. Sont évaluées les

caractéristiques optiques des vitrages en transmission, réflexion côté « intérieur » du bâtiment (c'est-à-dire face 4 du double vitrage, dont seules les faces 1 et 2 sont fonctionnalisées comme indiqué précédemment), réflexion côté « extérieur » du bâtiment (face 1 : verre ou TiO₂) (transmission et réflexion lumineuses TL et RL en %, coordonnées de chromaticité a et b en transmission et réflexion sur les deux faces du vitrage, telles que mentionnées précédemment). Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.

Tableau III.1: transmission

10

5

Vitrage n°	TL	a	b [*]
3a	78,9	-2,3	0,8
3b	75,0	-2,0	2,0
3c	76,8	-2,4	1,2
3d	74,1	-2,5	2,4

Tableau III.2: réflexion côté intérieur

. .

Vitrage n°	RL	a	b b
3a	12,2	0,2	-2,6
3b	15,7	-1,1	-5,3
3c	14,1	0,2	-3,6
3d	16,0	0,5	-6,0

15 <u>Tableau III.3: réflexion côté extérieur</u>

Vitrage n°	RL	a.	b [*]
3a	11,6	0,0	-5,8
3b	. 16,0	-1,0	-8,1
. 3c	13,9	0,4	-6,4
3d	15,8	0,6	-8,7

La comparaison des vitrages 3a et 3b indique de quelle manière l'ajout du revêtement photocatalytique est susceptible de perturber les caractéristiques

optiques du vitrage : on constate ainsi une diminution de TL, une augmentation de RL substantielle sur les deux faces, et une augmentation de chromaticité en réflexion sur les deux faces du vitrage vers le bleu-vert (valeurs négatives de a et b).

Par le vitrage 3c, comparé au vitrage 3b, on récupère une partie de TL perdue, on se rapproche avantageusement à nouveau des deux RL du vitrage 3a, et de ses valeurs de colorimétrie en réflexion.

EXEMPLE 4

10

15

25

5

La méthodologie de l'exemple 3 est reprise pour les vitrages suivants (les empilements face 2 réfléchissent le rayonnement solaire, correspondant à des longueurs d'onde moyennes de l'ordre de 1 µm). Dans cet exemple on désigne par X, respectivement Y, l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST®108, respectivement l'empilement obtenu en multipliant les épaisseurs des couches extrêmes de ce dernier par 3,7 –côté proximal du substrat verre- et 2/3 –côté distal-:

4a:6 mm verre/X

20 4b: 18 nm TiO₂/ 150nm SiO₂/ 6 mm verre/ X

4c : 18 nm TiO_2 / 50 nm SiO_2 / 12 nm Si_3N_4 / 71 nm SiO_2 / 6 mm verre/ X

4d : même empilement photocatalytique que 4b/ 6 mm verre/ Y

Dans cet exemple et dans les suivants les vitrages sont composés de deux feuilles de verre de 6 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 12 mm d'épaisseur.

Les résultats sont consignés dans les trois tableaux ci-dessous.

Tableau IV.1: transmission

Vitrage n°	TL	a a	b
4a	6,6	2,1	6,8
4b	6,4	2,2	7,2
4c	6,4	2,2	6,7
4d	8,5	1,6	6,6

Tableau IV.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a.	b
4a	34,4	-2,4	13,1
4b	34,4	-2,4	13,1
4c	34,4	-2,4	13,1
. 4d	28,2	-1,0	13,8

Tableau IV.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b [*]
4a	39,4	-3,0	1,9
4b	41,5	-3,0	0,4
4c	41,3	-3,1	1,8
. 4d	39,4	-3,1	1,9

lci, la TL est peu affectée par l'ajout de TiO₂ qui procure de plus une légère diminution de couleur jaune en réflexion côté extérieur TiO₂ (4b)/ verre(4a).

La modification de l'empilement anti-solaire (4d) apporte un gain de TL, une diminution substantielle de RL côté intérieur, accompagné d'une légère augmentation de couleur jaune en réflexion.

EXEMPLE 5

15

10

5

On reproduit l'exemple 4, X et Y désignant ici respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST® 120, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant par 2 l'épaisseur de la couche proximale du substrat

20 verre:

5a:6 mm verre/X

5b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ X

5c : 18 nm TiO $_2$ / 68 nm SiO $_2$ / 10 nm Si $_3$ N $_4$ / 69 nm SiO $_2$ / 6 mm verre/ X

5d: idem 5b/6 mm verre/Y

Tableau V.1: transmission

Vitrage n°	TL	a	b
5a	17,2	-2,3	-3,9
5b	16,5	-2,2	-3,2
5c	16,8	-2,3	-3,9
5d	17,0	-2,2	-3,9

Tableau V.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a [*]	b [*]
5a	29,5	-0,3	13,7
5b	29,7	-0,3	13,4
5c	29,6	-0,3	13,6
5d	31,1	-0,5	12,8

Tableau V.3: réflexion côté extérieur

10

15

Vitrage n°	RL	a	b*
5a	32,5	-1,5	-1,1
5b	34,9	-1,6	-2,4
5c	33,8	-1,3	-1,0
5d	32,4	-1,5	-1,0

5c par rapport à 5b présente en regard de 5a une récupération partielle de la TL perdue ainsi que des deux RL et, notablement une récupération totale de couleur en réflexion des deux côtés, même avec une neutralité de coloration légèrement accrue.

Avec 5d, on accroît la TL récupérée, la réflexion côté intérieur est légèrement supérieure (moins bonne) tandis que la réflexion côté extérieur (TiO₂) est diminuée à un niveau encore plus faible (meilleur) que la RL de 5a côté extérieur (verre).

On reproduit l'exemple précédent pour les vitrages suivants, dans lesquels X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST®136, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant l'épaisseur des couches proximale et distale du substrat verre par 1,7 et 0,774 :

6a:6 mm verre/X

10 6b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ X

6c : 18 nm TiO $_2$ / 66 nm SiO $_2$ / 10 nm Si $_3$ N $_4$ / 57 nm SiO $_2$ / 6 mm verre/ X

6d : même empilement photocatalytique que 6b/ 6 mm verre/ Y

15

Tableau VI.1: transmission

Vitrage n°	TL	a.	b
6a	32,6	-2,4	-3,4
6b	31,1	-2,2	-2,6
.6c	31,7	-2,4	-3,2
6d	30,7	-2,1	-2,1

Tableau VI.2: réflexion côté intérieur

20

Vitrage n°	RL	a .	b
6a	22,7	-0,4	8,1
6b	23,3	-0,6	7,1
6c	. 23,1	0,5	7,7
6d	27,4	-1,1	3,6

Tableau VI.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b [*]
6a	21,4	-1,2	-6,4
6b	24,8	-1,6	-7,5
6c	23,4	-1,1	-6,3
6d	21,1	-1,4	-6,2

La comparaison de 6a et 6b se caractérise par une augmentation de RL côté extérieur du vitrage et dans une moindre mesure, par une augmentation de chromaticité du second par rapport au premier.

Par l'optimisation de l'empilement photocatalytique 6c, on récupère une partie de la TL perdue, on rediminue substantiellement la RL côté extérieur tout en récupérant la couleur en réflexion sur la même face (même avec une colorimétrie plus neutre que 6a).

Par modification de l'empilement anti-solaire 6d, la RL côté extérieur (TiO₂) est abaissée à un niveau encore inférieur à celui de 6a côté verre, et la composante jaune de couleur en réflexion côté intérieur du vitrage est affaiblie par rapport à celle des trois autres vitrages.

EXEMPLE 7

On reproduit l'exemple précédent avec les vitrages suivants, dans lesquels X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST®150, et l'empilement ne différant de celui-ci qu'en supprimant la couche proximale du substrat verre et multipliant l'épaisseur de la couche intermédiaire par 1,5 et de la couche distale par 0,68 :

7a:6mm verre/X

7b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ X

7c: 18 nm TiO₂/ 64 nm SiO₂/ 13 nm Si₃N₄/ 50 nm SiO₂/ 6 mm verre/ X

7d : même empilement photocatalytique que 7b/ 6 mm verre/ Y

5

10

15

Tableau VII.1: transmission

Vitrage n°	TL	a	p,
7a ·	45,7	-2,4	-1,3
7b	43,5	-2,1	-0,3
7c	44,4	-2,3	-1
7d	33,4	-2,1	-0,4

Tableau VII.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a*	b
7a	21,4	-1,0	1,5
7b	22,6	-1,3	0,4
7c	22,1	-1,1	1,1
· 7d	26,0	-1,1	2,1

Tableau VII.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b 🐙 🗈
7a	14,3	-1,1	-7,2
7b	18,4	-1,8	-8,8
7c	16,7	-1,1	-7,3
7d	17,5	-1,2	-6,8

10

5

On remarque notamment la quasi-récupération de couleur en réflexion côté extérieur de 7c par rapport à 7a.

EXEMPLE 8

15

Cet exemple concerne un empilement dit « quatre saisons », à la fois antisolaire et bas-émissif, commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée Planistar®. A la différence des empilements de contrôle thermique des exemples précédents, mais à l'instar de ceux des exemples suivants, celui-ci n'est pas soumis à la trempe industrielle, qui est donc effectuée, le cas échéant, avant son dépôt, sur la feuille de verre éventuellement munie de son revêtement de TiO₂ et la sous-couche barrière.

On teste les vitrages

5 8a: 6 mm verre/ Planistar®

8b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ Planistar®

8c: 18 nm TiO₂/68 nm SiO₂/8nm Si₃N₄/58 nm SiO₂/6 mm verre/ Planistar®

Tableau VIII.1: transmission

10

Vitrage n°	TL	a	b
8a	67,7	-4,7	3,4
8b	64,4	-4,3	4,6
8c	65,6	-4,6	3,7

Tableau VIII.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b' .
8a	13,7	0,4	-3,0
8b	15,5	-2,9	-6,0
8c	15,4	-0,3	-2,9

15

20

Tableau VIII.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
8a	11,1	-2,6	-2,6
8b	16,3	-1,2	-4,2
8c	13,9	-2,3	-3,2

Le vitrage 8c, par rapport à 8b, restaure la coloration en réflexion côté intérieur de 8a, ainsi que du côté extérieur où la diminution de RL par rapport à 8b est d'autre part un peu plus significative.

L'empilement de contrôle thermique est un empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SKN® 154. Sont testés les vitrages

9a: 6 mm verre/ SKN® 154

9b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ ...idem 9a

9c:18 nm TiO2/ 68 nm SiO2/ 8 nm Si_3N4/ 58 nm SiO2/ 6 mm verre/ idem 9a

Tableau IX.1: transmission

Vitrage n°	TL	a	b [*]
9a	49,3	-7,9	2,7
9b	47,0	-7,5	3,5
9c	47,8	-7,7	3,0

Tableau IX.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a*	b.
-9a	23,0	0,7	5,9
9b	24,4	-0,2	4,9
9c	24,0	0,1	5,4

Tableau IX.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a ·	b
9a	19,2	-3,1	-9,2
9b	22,8	-3,2	-9,9
9c	21,6	-2,9	-9,3

Est ici particulièrement manifeste, côté extérieur, l'obtention avec 9c d'une RL intermédiaire entre celle des deux autres vitrages, et d'une composante bleue de la coloration en réflexion quasiment au même niveau qu'en l'absence de TiO₂ (9a).

10

15

20

On teste l'empilement SKN® 165B également commercialisé par la

5 société déposante, et plus particulièrement les vitrages

10a: 6 mm verre/ SKN® 165B

10b: 18 nm TiO₂/ 150 nm SiO₂/ 6 mm verre/ ...idem 10a

10c: 18 nm TiO₂/ 69 nm SiO₂/ 9 nm Si₃N₄/ 49 nm SiO₂/ 6 mm verre/ ...idem 10a

10 <u>Tableau X.1 : transmission</u>

Vitrage n°	TL	a	b [*]
10a	60,1	-7,5	4,2
10b	57,3	-7,2	5,1
10c	58,5	-7,5	4,7

Tableau X.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b [*]
10a	19	2,1	1,3
10b	21,1	0,7	0,3
10c	20,2	1,5	0,8

Tableau X.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
10a	15,7	-2,2	-9,8
10b	19,6	-2,6	-10,5
10c	17,9	-1,9	-10,1

On forme sur une feuille de verre une couche SiOC barrière à la migration des alcalins de 50 nm d'épaisseur recouverte d'une couche de 15 nm de TiO₂ photocatalytique par un procédé CVD en reproduisant l'exemple 5 du brevet EP 0 850 204 B1.

5

10

15

L'activité photocatalytique évaluée par photodégradation de l'acide stéarique suivie par transmission infra-rouge comme précédemment est de $9.10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$, et de $7.10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ après trempe industrielle, ce qui correspond à un maintien de la fonctionnalité dans une large et satisfaisante proportion.

Ainsi l'invention met-elle à disposition la possibilité de préparer des vitrages à revêtements photocatalytiques anti-salissures trempables et à haute activité, dans les meilleures conditions industrielles, avec des niveaux de transmission et réflexion lumineuses et des caractéristiques de colorimétrie en transmission et en réflexion aisément réglables aux valeurs recherchées par l'utilisateur.

10

15

20

30

REVENDICATIONS

- Procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600 °C.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 630 °C.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage.
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
- 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces.
- Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique.
 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dépôts sur les première et seconde faces sont effectués en ligne simultanément ou quasisimultanément selon des directions sensiblement identiques et des sens opposés.
 - 9. Feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600 °C.

5

10

15

20

30

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 630 °C.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage.
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite mise en ceuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces.
- 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique.
 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dépôts sur les première et seconde faces sont effectués en ligne simultanément ou quasisimultanément selon des directions sensiblement identiques et des sens opposés.
 - 9. Feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de

5

10

15

20

25

trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage anti-salissure.

- 10. Feuille de verre selon la revendication 9, caractérisée en ce que la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par le traitement thermique à plus de 600 °C, ΔE, est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3.
- 11. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une feuille de verre selon la revendication 9 ou 10.
- 12. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de la revendication 1.
- 13. Vitrage selon la revendication 12, caractérisé en ce que sous le revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C.
- 14. Vitrage selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la seconde face de ladite première feuille de verre ou une seconde face appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmi un empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'antireflet, de filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.
- 30 15. Application d'un vitrage selon l'une des revendications 11 à 14 comme vitrages « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, rétroviseurs, des vitrages pour trains, avions,

bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

. 4



BREVET D'INVENTION



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DB 113 W /260899

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

léphone : 01 53 04 5	3 04 Télécopie : 01 42 93 59 30		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 113 W /260899	
Vos références (facultatif)	pour ce dossier	PL2 2003063FR			
N° D'ENREGIST	REMENT NATIONAL	0	2089 X		
TITRE DE L'INV	ENTION (200 caractères ou	espaces maximum			
PROCEDE DE THERMIQUE I	PREPARATION D'UN R D'UN VITRAGE	EVETEMENT	PHOTOCATALYTIQUE INTEGRE DANS LE TRAITE	BMENT	
LE(S) DEMAND	EUR(S):				
SAINT-GOBA	IN GLASS FRANCE 8 Avenue d'Alsace				
DESIGNE(NT) utilisez un for	EN TANT QU'INVENTE mulaire identique et num	érotez chaque	z en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de t page en indiquant le nombre total de pages).	rois inventeurs,	
Nom			LABROUSSE		
Prénoms		Laurent			
Adresse	Rue	29/31, rue	29/31, rue Anatole France		
	Code postal et ville	93120	LA COURNEUVE		
Société d'appar	tenance (facultatif)				
Nom	Nom N		NADAUD		
Prénoms		Nicolas			
Adresse	Rue	63, avenue	63, avenue Pasteur		
	Code postal et ville	94250	GENTILLY		
Société d'appa	rtenance (facultatif)				
Nom					
Prénoms					
Adresse	Rue				
	Code postal et ville				
Société d'appa	rtenance (facultatif)				
OU DU MANI (Nom et qual	MANDEUR(S) DATAIRE lité du signataire)				
Jean-Pierre L Pouvoir N°4			•		

La loi nº78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.